

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-077763

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

C07D319/14

G03G 5/06

(21)Application number : 07-238379

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1995

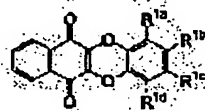
(72)Inventor : SUGAI AKIO
AKIBA NOBUKO
MIZUTA YASUSHI
MATSUMOTO SHUNICHI

(54) DIOXOTETRACENEDIONE DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR PRODUCED BY USING THE DERIVATIVE

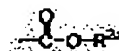
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new derivative expressed by a specific formula, having excellent electron transporting performance, exhibiting high solubility in solvents and excellent compatibility with binder resins and giving an electrophotographic receptor having high sensitivity.

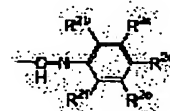
SOLUTION: The objective derivative is expressed by formula I {R1a, R1b, R1c and R1d are each H, a (substituted) alkyl, group of formula II or group of formula III [R2a is a (substituted) alkyl; R2b, R2c, R2d, R2e and R2f are each H or a (substituted) alkyl]}, e.g. 5,12-dioxo-6,11-tetracenedione. The compound of formula I is produced, e.g. by the condensation reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone of formula IV with a catechol derivative of formula V.



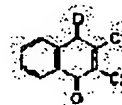
I



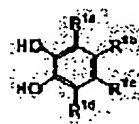
II



III



IV



V

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

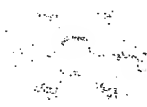
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特許庁長官 敬啟者
貴庁より送付された特許第1400000号の
特許権の存続期間満了の通知を
承知いたしました。この通知は、
特許法第172条第1項の規定により、
特許権の存続期間満了の通知を
受けた日から起算して、特許権の
存続期間満了の日を以て、特許権
の存続期間満了の日と見做すこと
とされています。

特許第1400000号の特許権の存続期間満了の日を以て、特許権の
存続期間満了の日と見做すこととされています。



特許第1400000号



特許第1400000号の特許権の存続期間満了の日を以て、特許権の
存続期間満了の日と見做すこととされています。

特許第1400000号の特許権の存続期間満了の日を以て、特許権の
存続期間満了の日と見做すこととされています。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77763

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 319/14			C 0 7 D 319/14	
G 0 3 G 5/06	3 1 5		G 0 3 G 5/06	3 1 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平7-238379

(22) 出願日 平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 菅井 章雄

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 秋葉 伸子

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 水田 泰史

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

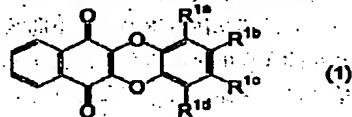
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジオキソテトラセンジオン誘導体およびそれを用いた電子写真感光体

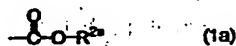
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子輸送剤として好適な新規のジオキソテトラセンジオン誘導体と、それを用いた高感度の電子写真感光体とを提供する。

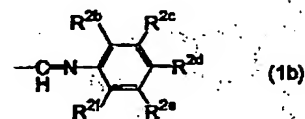
【解決手段】 一般式(1)で表されるジオキソテトラセンジオン誘導体。電子写真感光体は、上記ジオキソテトラセンジオン誘導体を含む感光層を備える。



【式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、式(1a)：



で表される基、または式(1b)：

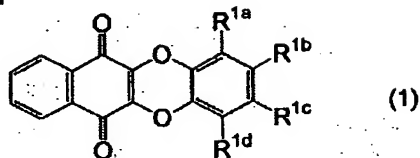


で表される基を示す。式(1a)中の R^{2a} は置換基を有してもよいアルキル基を示し、式(1b)中、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 、 R^{2e} および R^{2f} は、同一または異なって水素原子、または置換基を有してもよいアルキル基を示す。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式(1)

【化 1】



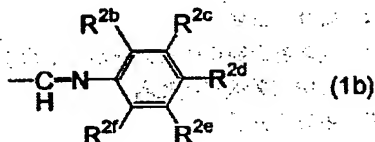
【式中、R^{1a}、R^{1b}、R^{1c} および R^{1d} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、式 (1a) :

【化 2】



で表される基、または式(1b) :

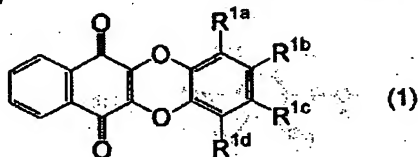
【化 3】



で表される基を示す。式(1a)中の R^{2a} は置換基を有してもよいアルキル基を示し、式(1b)中、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}、R^{2e} および R^{2f} は、同一または異なって水素原子、または置換基を有してもよいアルキル基を示す。】で表されることを特徴とするジオキソテトラセージオン誘導体。

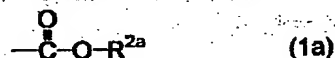
【請求項 2】 導電性基体上に、一般式(1) :

【化 4】



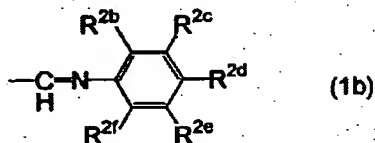
【式中、R^{1a}、R^{1b}、R^{1c} および R^{1d} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、式 (1a) :

【化 5】



で表される基、または式(1b) :

【化 6】



で表される基を示す。式(1a)中の R^{2a} は置換基を有してもよいアルキル基を示し、式(1b)中、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}、R^{2e} および R^{2f} は、同一または異なって水素原

子、または置換基を有してもよいアルキル基を示す。】で表されるジオキソテトラセージオン誘導体を含む感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】 感光層が、酸化還元電位 -0.8 ~ -1.4 V の電子受容性化合物をも含有している請求項 2 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なジオキソテトラセージオン誘導体と、それを用いた、たとえば静電式複写機、レーザービームプリンタ、普通紙ファクシミリ装置等の画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 上記画像形成装置においては、光照射によって電荷を発生する電荷発生剤、発生した電荷を輸送する電荷輸送剤、およびこれらの物質を分散して層を構成する結着樹脂等からなる、いわゆる有機感光体 (OPC) が広く使用されている。有機感光体としては、大別して、電荷発生剤と電荷輸送剤とを同一の層中に含有させた単層型の感光層を備えたものと、電荷発生剤を含む電荷発生層と、電荷輸送剤を含む電荷輸送層とを積層した積層型の感光層を備えたものとがあり、このうち積層型の感光層は、機械的強度の面から、電荷発生層よりも膜厚の厚い電荷輸送層を、最外層に配置するのが一般的である。

【0003】 これらの感光体に使用される電荷輸送剤としては、正孔輸送性のものと電子輸送性のものがあるが、現在知られている電荷輸送剤のうち、感光体に実用的な感度を付与しうるキャリア移動度の高いものは、その多くが正孔輸送性である。このため、現在実用化されている有機感光体は、前述した最外層に電荷輸送層を設けた積層型の場合、負帯電型となる。

【0004】 しかし、上記負帯電型の積層型感光層を有する感光体は、オゾンが発生量が多い負極性コロナ放電によって帯電させる必要があり、オゾンによる環境への影響や、あるいは感光体自体の劣化が問題となる。そこでこのような問題を解決するために、キャリア移動度の高い電子輸送剤の開発、検討がなされており、たとえば特開平 1-206349 号公報には、ジフェノキノン構造を有する化合物を電子輸送剤として使用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらジフェノキノン類は、一般に結着樹脂との相溶性に乏しく、均一に分散されないため、電子のホッピング距離が長くなり、とくに低電界での電子移動が生じにくい。そのため、ジフェノキノン類自体は高いキャリア移動度を有しているが、これを電子輸送剤として感光体に使用した際

には、その特性が十分に発揮されず、感光体の残留電位が高くなり、光感度が不十分であった。

【0006】また、前記のように現在、実用化されている有機感光体の多くは積層型の感光層を備えたものであるが、これに比べて単層型の感光層を備えた感光体は製造が容易である上、被膜欠陥の発生を防止し、光学的特性を向上させる点でも多くの利点がある。しかもこのような単層型の感光層を備えた感光体は、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用することで、1つの感光体を正帯電型および負帯電型の両方に使用でき、感光体の応用範囲を

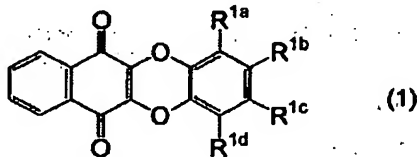
【0007】本発明の目的は、上記の技術的な課題を解決しうる電子輸送剤として好適な、全く新規な誘導体と、それを用いた、従来に比べて高感度の電子写真感光体とを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体は、一般式(1)：

【0009】

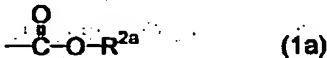
【化7】



【0010】〔式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、式(1a)〕

【0011】

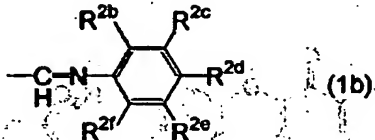
【化8】



【0012】で表される基、または式(1b)：

【0013】

【化9】



【0014】で表される基を示す。式(1a)中の R^{2a} は置換基を有してもよいアルキル基を示し、式(1b)中、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 、 R^{2e} および R^{2f} は、同一または異なって水素原子、または置換基を有してもよいアルキル基を示す。〕で表されることを特徴とする。また、本発明

の電子写真感光体は、導電性基体上に、上記一般式(1)で表されるジオキソテトラセンジオン誘導体を含む感光層を設けたことを特徴とする。

【0015】さらに上記感光層は、酸化還元電位-0.8~-1.4Vの電子受容性化合物をも含有しているのが好ましい。かかる、本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体は、環中に導入した2つの=O基の作用によって電子受容性にすぐれているとともに、かかる基の作用によって、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性が良好である。

【0016】またとくに式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちいずれか1つまたは2つがアルキル基であるジオキソテトラセンジオン誘導体は、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性がさらに良好であり、上記基のうちいずれか1つが式(1a)または(1b)で表される基であるジオキソテトラセンジオン誘導体は電子受容性にすぐれている。

【0017】よって本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体は、電荷発生剤(顔料)とのマッチングにすぐれ、当該電荷発生剤からの電子の注入が円滑に行われるとともに、感光層中に均一に分散されるため、電子のホッピング距離が短く、とくに低電界での電子輸送性にすぐれている。また上記ジオキソテトラセンジオン誘導体は、電子および正孔の輸送を阻害する、正孔輸送剤との相互作用を生じないため、とくに同じ層中に正孔輸送剤が含有される単層型の感光層に使用した際に、より高感度の感光体を構成できる。

【0018】そして本発明の電子写真感光体は、上記のようにすぐれた特性を有する、本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体を電子輸送剤として含有する感光層を備えているため、高感度である。また、上記ジオキソテトラセンジオン誘導体とともに、酸化還元電位-0.8~-1.4Vの電子受容性化合物を併用すると、当該電子受容性化合物が、電荷発生剤から電子を引き抜いてジオキソテトラセンジオン誘導体に伝達する働きをするため、電荷発生剤からジオキソテトラセンジオン誘導体への電子の注入がさらに円滑になり、感光体の感度がさらに向上する。

【0019】さらに、本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体は、その高い電子輸送能を利用して、太陽電池や有機エレクトロルミネッセンス素子等の用途にも使用できる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明する。まず、本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体について説明する。前記一般式(1)中の各基に相当するアルキル基としては、例えばメチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、第2級ブチル、第3級ブチル、ペンチル、ヘキシル等の、炭素数1~6のアルキル基があげられる。

5

【0021】上記アルキル基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、またはアリール基等があげられる。上記アリール基としては、例えばフェニル、トリル、キシリル、ピフェニル、*o*-テルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。

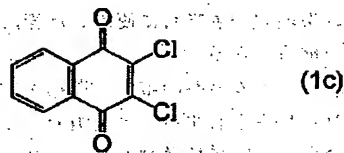
【0022】なお前記一般式(1)において、右端の6員環に置換するのがアルキル基である場合、その置換数は1または2が好ましい。すなわち基 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちの1つまたは2つがアルキル基で、残りが水素原子であるのがよい。右端の6員環にアルキル基が2つ置換する場合、両者は同一でもよく、また互いに異なってもよい。

【0023】また、上記右端の6員環に置換するのが式(1a)または(1b)で表される基である場合、その置換数は1であるのが好ましい。つまり基 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちの1つが上記基で、残りの3つは水素原子であるのがよい。さらに式(1b)中の基 R^{2a} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 、 R^{2e} および R^{2f} は、全て水素原子であるよりも、各基のうちの1つないし3つがアルキル基で、残りが水素原子であるのが好ましい。

【0024】本発明のジオキソテトラセージオン誘導体は、式(1c)：

【0025】

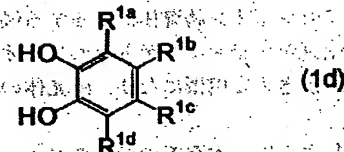
【化10】



【0026】で表される2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノンと、一般式(1d)：

【0027】

【化11】

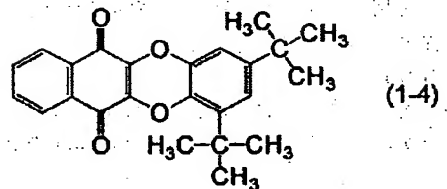
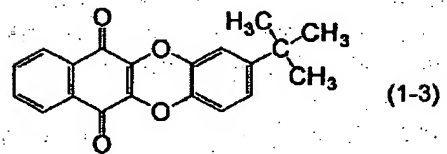
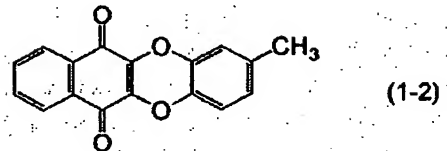
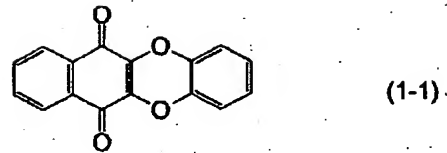


【0028】〔式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} は前記と同様の基を示す。〕で表されるカテコール誘導体とを縮合させることで合成される。上記本発明のジオキソテトラセージオン誘導体の具体的化合物としては種々の化合物があげられるが、そのうち一般式(1)中の基 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちのいずれかが1つまたは2つがアルキル基であるジオキソテトラセージオン誘導体としては、たとえば式(1-1) (1-2) (1-3) (1-4)で表される化合物があげられる。

【0029】

【化12】

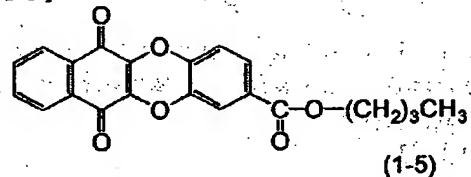
6



【0030】また、一般式(1)中の基 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちのいずれか1つが前記一般式(1a)で表される基であるジオキソテトラセージオン誘導体としては、たとえば式(1-5)で表される化合物があげられる。

【0031】

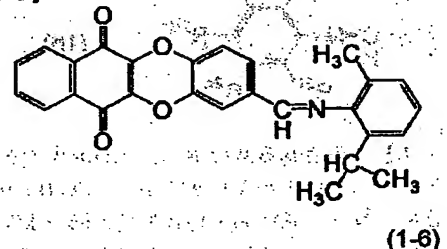
【化13】



【0032】さらに、一般式(1)中の基 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} および R^{1d} のうちのいずれか1つが前記一般式(1b)で表される基であるジオキソテトラセージオン誘導体としては、たとえば式(1-6)で表される化合物があげられる。

【0033】

【化14】



【0034】つぎに、本発明の電子写真感光体について

説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、前記一般式(1)で表される本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体の1種または2種以上を電子輸送剤として含む感光層を設けたものである。上記感光層としては、前述したように単層型と積層型とがある。

【0035】単層型の感光層は、結着樹脂中に、電子輸送剤である本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体(1)と、正孔輸送剤と、電荷発生剤とを含有させたもので、この単層型の感光層を備えた感光体は、正負いずれの帯電型にも使用できるが、前述した負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電型で使用するのが好ましい。また積層型の感光層は、電荷発生剤を含む電荷発生層と、電子輸送剤である本発明のジオキソテトラセンジオン誘導体(1)を含む電荷輸送層とからなり、この積層型の感光層を備えた感光体は、両層の積層順序によって正負いずれの帯電型にも構成できるが、やはり同様の理由から、電荷輸送層を最外層に配置した、正帯電型の構成とするのが好ましい。

【0036】本発明の構成は、上記単層型および積層型のいずれにも適用できるが、とくに単層型が好ましい。正帯電型の単層型感光層を備えた感光体においては、露光工程で電荷発生剤から放出された電子(-)が、ジオキソテトラセンジオン誘導体(1)にスムーズに注入され、ついでジオキソテトラセンジオン誘導体(1)間での授受により感光層の表面に輸送されて、あらかじめ感光層表面に帯電させた正電荷(+)を打ち消す。

【0037】一方、正孔(+)は正孔輸送剤に注入されて、当該正孔輸送剤間での授受により導電性基体に輸送され、あらかじめ導電性基体に印加した負電荷(-)により打ち消される。この間、ジオキソテトラセンジオン誘導体(1)と正孔輸送剤とは、前述したように相互作用を生じないため、正孔(+), および電子(-)は、ともに途中でトラップされることなく、効率よくかつ速やかに輸送され、その結果、感光体の感度が向上するものと考えられる。

【0038】また、本発明の感光体においては、前述したように、ジオキソテトラセンジオン誘導体(1)とともに、酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vである電子受容性化合物を併用するのが好ましい。上記電子受容性化合物は、そのLUMO [Lowest Unoccupied Molecular Orbital、基底空分子軌道]のエネルギー準位が、電荷発生剤のそれよりも低いため、光照射による電荷発生剤での電子・正孔対の生成の際に、電荷発生剤から電子を引き抜く働きをする。このため、電荷発生剤中での、電子と正孔の再結合による消失の割合が減少して、電荷発生効率が向上する。また、上記電子受容性化合物は、電荷発生剤から引き抜いた電子を、電子輸送剤であるジオキソテトラセンジオン誘導体に効率よく伝達する働きもする。このため、上記両者の併用系では、電荷発生剤からの電子の注入と輸送がスムーズに行われ、感光体の感

度がさらに向上する。

【0039】電子受容性化合物の酸化還元電位が上記範囲内に限定されるのは、以下の理由による。すなわち、酸化還元電位が -0.8 Vよりも大きい電子受容性化合物は、トラップ-脱トラップを繰り返しながら移動する電子を、脱トラップ不可能なレベルに落とし込み、キャリヤトラップを生じるために電子輸送の妨げとなり、その結果、感光体の感度が低下する。

【0040】また逆に、酸化還元電位が -1.4 Vより小さい電子受容性化合物の場合は、LUMOのエネルギー準位が電荷発生剤よりも高くなり、電子・正孔対の生成の際に、電子が電子受容性化合物に移動しないため、電荷発生効率の向上につながらず、やはり感光体の感度が低下してしまう。なお、上記電子受容性化合物の酸化還元電位は、感光体の感度を考慮すると、上記範囲内でもとくに、 $-0.85 \sim -1.00$ Vであるのが好ましい。

【0041】酸化還元電位の測定は、たとえば以下の材料を用い、3電極式のサイクリックボルタメトリーにして行う。

電極：作用電極(グラッシーカーボン電極)、対極(白金電極)

参照電極：銀硝酸電極(0.1モル/リットルAgNO₃-アセトニトリル溶液)

測定溶液 電解質：過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム0.1モル

測定物質：電子輸送剤 0.001モル

溶剤：CH₂Cl₂ 1リットル

以上の材料を調合して測定溶液を調製する。

【0042】そして図1に示すように、索引電圧(V)と電流(μ A)との関係を求めて、同図に示すE₁とE₂とを測定し、以下の計算式により酸化還元電位を求める。

$$\text{酸化還元電位} = (E_1 + E_2) / 2 \quad (\text{V})$$

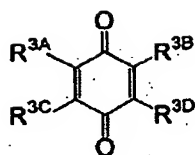
かかる電子受容性化合物としては、電子受容性を有し、かつその酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vの範囲内である化合物であればとくに制限はなく、たとえばベンゾキノン系化合物；ナフトキノン系化合物；アントラキノン系化合物；ジフェノキノン系化合物；マロノニトリル系化合物；チオピラン系化合物；2,4,8-トリニトロチオキサントン；3,4,5,7-тетраニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン；ジニトロアクリジン；ニトロアントラキノン；ジニトロアントラキノン等の電子受容性を有する化合物の中から、酸化還元電位が前記の範囲内である化合物が、選択して使用される。

【0043】中でも、一般式(2)：

【0044】

【化15】

9

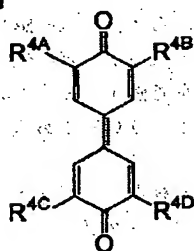


(2)

【0045】〔式中 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{3C} および R^{3D} は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基を示す。〕で表されるベンゾキノン系化合物、または一般式(3)：

【0046】

【化16】



(3)

【0047】〔式中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{4C} および R^{4D} は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基を示す。〕で表されるジフェノキノン系化合物に属し、かつ酸化還元電位が前記の範囲内である化合物が好適に使用される。

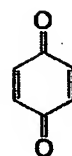
【0048】なお、上記式中のアルキル基としては、前記と同様の基があげられる。またアラルキル基としては、たとえばベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、フェネチル基などがあげられ、アルコキシ基としては、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの、炭素数1~6のアルコキシ基があげられ、アリール基としては、たとえばフェニル基、ナフチル基などがあげられる。さらにシクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの、炭素数3~6のシクロアルキル基があげられる。また、置換基を有していてもよいアミノ基としては、たとえばアミノ基のほか、モノメチルアミノ、ジメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジエチルアミノ基などがあげられる。

【0049】ベンゾキノン系化合物の具体例としては、これに限定されないがたとえば、式(2-1)で表される*p*-ベンゾキノン（酸化還元電位-0.81V）や、式(2-2)で表される2,6-ジ t -ブチル-*p*-ベンゾキノン（酸化還元電位-1.31V）などがあげられる。

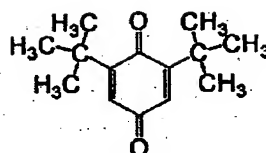
【0050】

【化17】

10



(2-1)

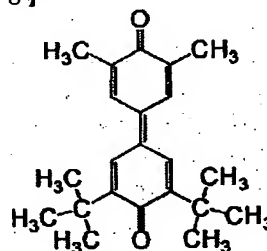


(2-2)

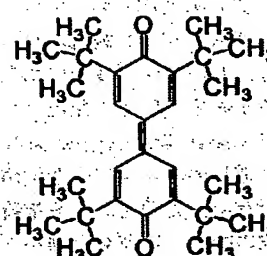
【0051】またジフェノキノン系化合物の具体例としては、これに限定されないがたとえば、式(3-1)で表される3,5-ジメチル-3',5'-ジ t -ブチル-4,4'-ジフェノキノン（酸化還元電位-0.86V）や、式(3-2)で表される3,5,3',5'-テトラキス(t -ブチル)-4,4'-ジフェノキノン（酸化還元電位-0.94V）などがあげられる。

【0052】

【化18】



(3-1)



(3-2)

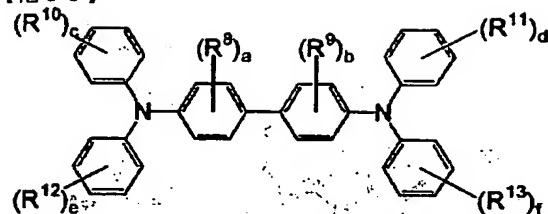
【0053】これらの電子受容性化合物は、それぞれ単独で使用できる他、二種以上を併用することもできる。次に、本発明の電子写真感光体に用いられる種々の材料について説明する。

〈正孔輸送剤〉正孔輸送剤としては、例えば下記の一般式(HT1)~(HT13)で表される化合物があげられる。

【0054】

11

【化19】

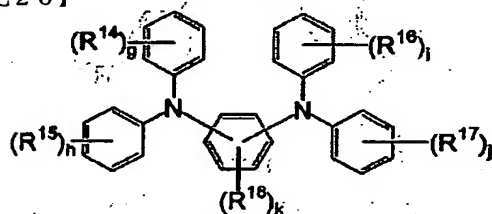


(HT1)

【0055】(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 a および b は同一または異なって1~4の整数を示し、 c 、 d 、 e および f は同一または異なって1~5の整数を示す。なお、 a 、 b 、 c 、 d 、 e または f が2以上のとき、各 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は異なっているもよい。)

【0056】

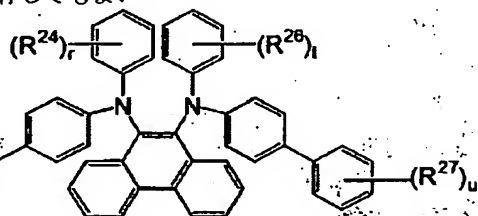
【化20】



(HT2)

【0057】(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい

20



(HT4)

【0061】(式中、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 r 、 s 、 t および u は同一または異なって、1~5の整数を示す。なお、 r 、 s 、 t または u が2以上のとき、各 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は異なっているもよい。)

【0062】

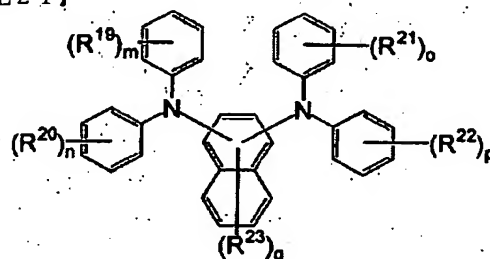
【化23】

12

アルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 g 、 h 、 i および j は同一または異なって1~5の整数を示し、 k は1~4の整数を示す。なお、 g 、 h 、 i 、 j または k が2以上のとき、各 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は異なっているもよい。)

【0058】

【化21】

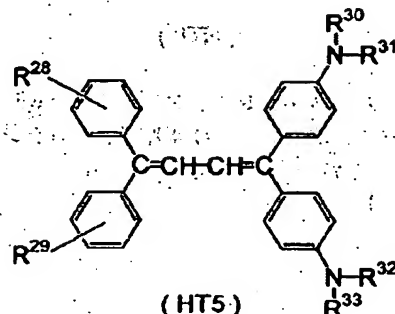


(HT3)

【0059】(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 R^{23} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 m 、 n 、 o および p は同一または異なって、1~5の整数を示す。 q は1~6の整数を示す。なお、 m 、 n 、 o 、 p または q が2以上のとき、各 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は異なっているもよい。)

【0060】

【化22】



(HT5)

50

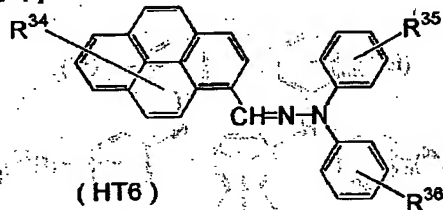
【0063】(式中、 R^{28} および R^{29} は同一または異な

13

って、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。R³⁰、R³¹、R³² および R³³ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0064】

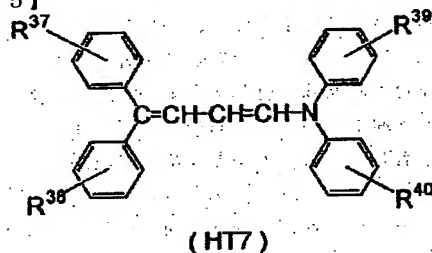
【化24】



【0065】(式中、R³⁴、R³⁵ および R³⁶ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0066】

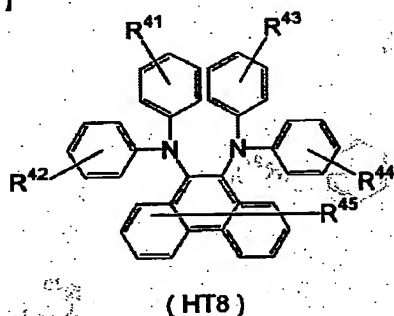
【化25】



【0067】(式中、R³⁷、R³⁸、R³⁹ および R⁴⁰ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0068】

【化26】

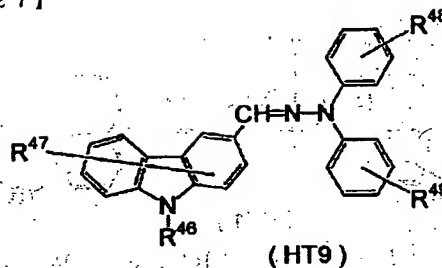


【0069】(式中、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴ および R⁴⁵ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0070】

14

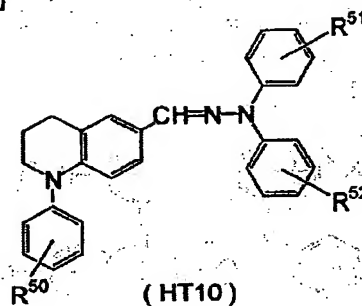
【化27】



10 【0071】(式中、R⁴⁶ は水素原子またはアルキル基を示し、R⁴⁷、R⁴⁸ および R⁴⁹ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0072】

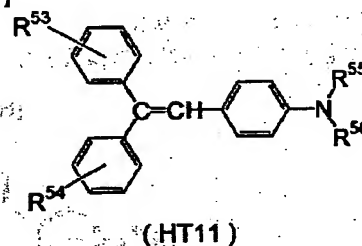
【化28】



20 【0073】(式中、R⁵⁰、R⁵¹ および R⁵² は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0074】

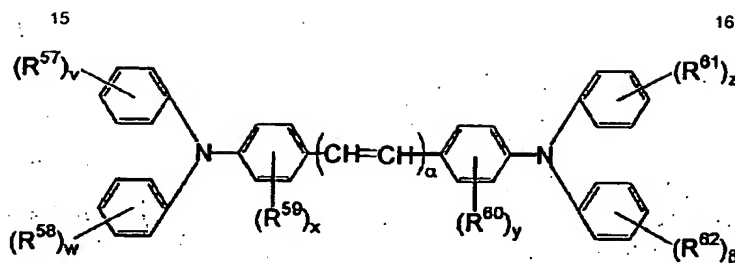
【化29】



30 【0075】(式中、R⁵³ および R⁵⁴ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。R⁵⁵ および R⁵⁶ は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【0076】

【化30】

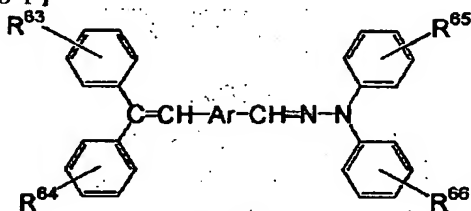


(HT12)

【0077】(式中、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} および R^{62} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 α は1~10の整数を示し、 v 、 w 、 x 、 y 、 z および β は同一または異なって1または2である。なお、 v 、 w 、 x 、 y 、 z または β が2のとき、各 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} および R^{62} は異なってもよい。)

【0078】

【化31】

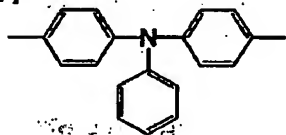


(HT13)

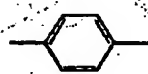
【0079】(式中、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 Ar は

【0080】

【化32】



(Ar1)



(Ar2)



(Ar3)

【0081】で表される基 ($Ar1$)、($Ar2$)または($Ar3$)を示す。)

上記例示の正孔輸送剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の炭素数が1~6の基があげられる。アリール基としては、

例えばフェニル、トリル、キシリル、ビフェニリル、*o*-テルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。

【0082】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。また、前記置換基の置換位置については特に限定されない。

【0083】また、本発明においては、上記例示のほか従来公知の正孔輸送物質、すなわち、例えば2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(*p*-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環系化合物、縮合多環系化合物等を用いることができる。

【0084】本発明において、電荷輸送剤は1種または2種以上を混合して用いられる。また、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要でない。前記正孔輸送剤のうち、本発明では、イオン化電位 (I_p) が4. 8~5. 6 eVのものを使用するのが好ましく、電界強度 3×10^5 V/cmで 1×10^{-6} cm²/V・秒以上の移動度を有するものがより好ましい。

【0085】イオン化電位が前記範囲内にある正孔輸送剤を用いることによって、より一層残留電位が低下し、感度が向上する。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなものと考えられる。すなわち、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷の注入のし易さは正孔輸送剤のイオン化電位と密接に関係しており、正孔輸送剤のイオン化電位が前記範囲よりも大きい場合には、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷の注入の程度が低くなるか、あるいは正孔輸送剤間での正孔の授受の程度が低く

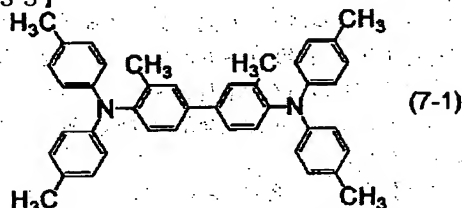
17

なるため、感度の低下が生じるものと認められる。一方、正孔輸送剤と電子輸送剤とが共存する系では、両者の間の相互作用、より具体的には電荷移動錯体の形成に注意する必要がある。両者の間にこのような錯体が形成されると、正孔と電子との間に再結合が生じ、全体として電荷の移動度が低下する。正孔輸送剤のイオン化電位が前記範囲よりも小さい場合には、電子輸送剤との間に錯体を形成する傾向が大きくなり、電子-正孔の再結合が生じるために、見掛けの量子収率が低下し、感度の低下に結びつくものと思われる。

【0086】本発明に使用可能な正孔輸送剤の具体例としては、例えば式(7-1)

【0087】

【化33】



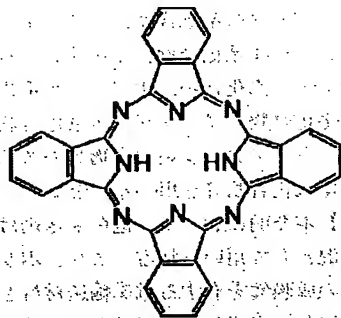
【0088】で表されるベンジジン誘導体があげられる。

〈電荷発生剤〉電荷発生剤としては、例えば下記の一般式(CG1) ~ (CG12)で表される化合物があげられる。

(CG1) 無金属フタロシアニン

【0089】

【化34】



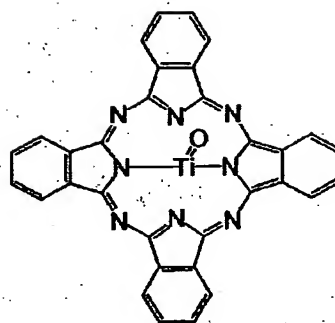
(CG1)

【0090】(CG2) チタニルフタロシアニン

【0091】

【化35】

18

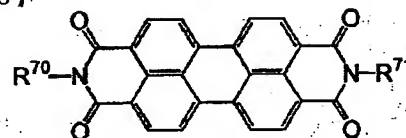


(CG2)

【0092】(CG3) ペリレン顔料

【0093】

【化36】



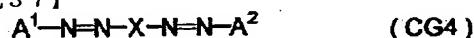
(CG3)

【0094】(式中、R⁷⁰ および R⁷¹ は同一または異なって、炭素数が18以下の置換または未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカノイル基またはアラルキル基を示す。)

(CG4) ビスアゾ顔料

【0095】

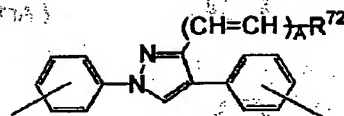
【化37】



【0096】(式中、A¹ および A² は同一または異なってカップラー残基を示し、Xは

【0097】

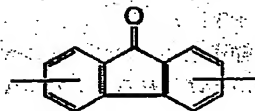
【化38】



【0098】(式中、R⁷² は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環式基を示し、アルキル基、アリール基または複素環式基は置換基を有していてもよい。Aは0または1を示す。)

【0099】

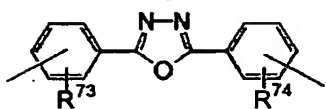
【化39】



【0100】

【化40】

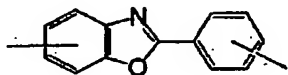
19



【0101】(式中、 R^{73} および R^{74} は同一または異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)

【0102】

【化41】



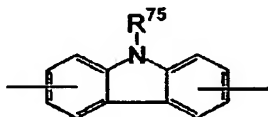
【0103】

【化42】



【0104】

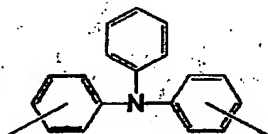
【化43】



【0105】(式中、 R^{75} は水素原子、エチル基、クロロエチル基またはヒドロキシエチル基を示す。)

【0106】

【化44】

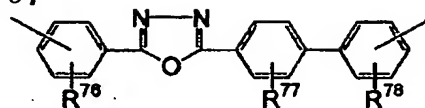


20

【0107】または

【0108】

【化45】

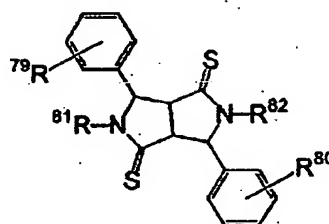


【0109】(式中、 R^{76} 、 R^{77} および R^{78} は同一または異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)である。]

(CG5) ジチオゲトピロピロール顔料

【0110】

【化46】



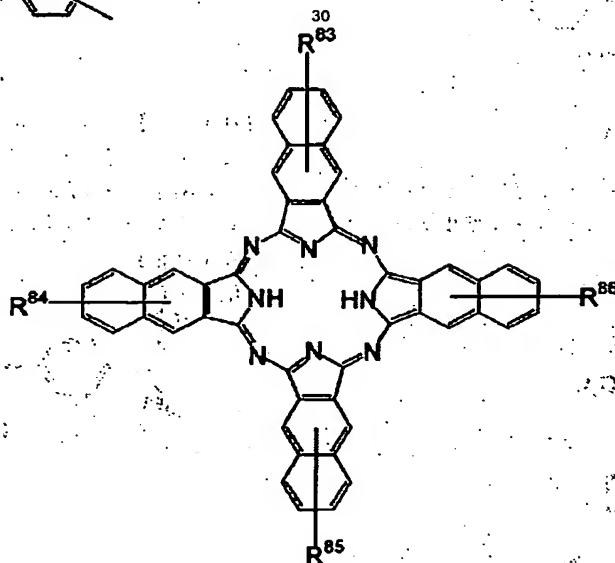
(CG5)

【0111】(式中、 R^{79} および R^{80} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R^{81} および R^{82} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG6) 無金属ナフトロシアン顔料

【0112】

【化47】

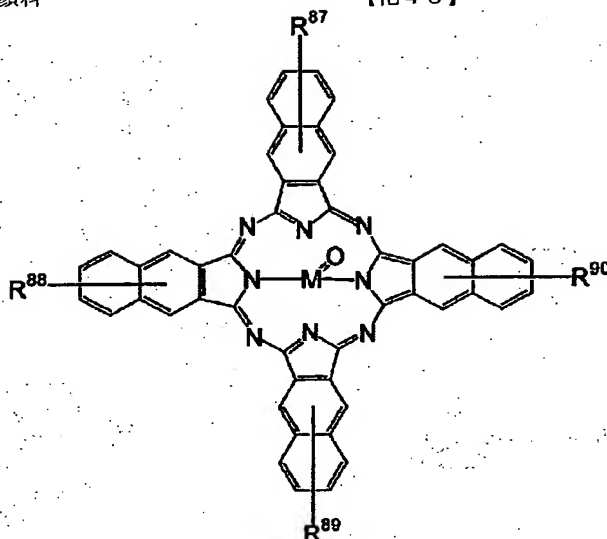


(CG6)

【0113】(式中、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} および R^{86} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ

基またはハロゲン原子を示す。)
(CG7) 金属ナフタロシアンニン顔料

【0114】
【化48】



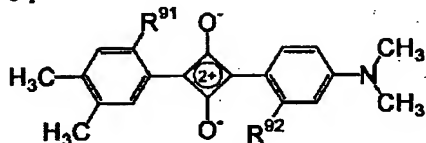
(CG7)

【0115】(式中、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} および R^{90} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、MはTiまたはVを示す。)

(CG8) スクアライン顔料

【0116】

【化49】



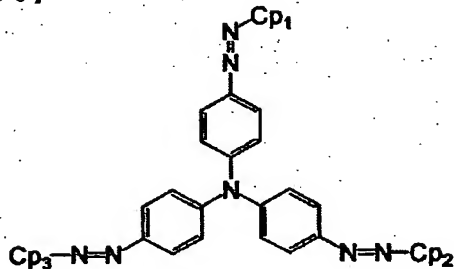
(CG8)

【0117】(式中、 R^{91} および R^{92} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

(CG9) トリスアゾ顔料

【0118】

【化50】



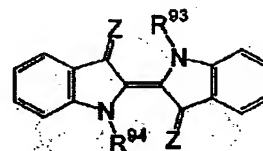
(CG9)

【0119】(式中、 Cp_1 、 Cp_2 および Cp_3 は同一または異なって、カップラー残基を示す。)

(CG10) インジゴ顔料

【0120】

【化51】



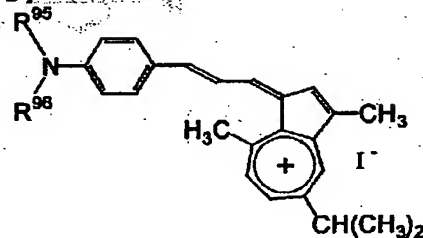
(CG10)

【0121】(式中、 R^{93} および R^{94} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。)

(CG11) アズレニウム顔料

【0122】

【化52】

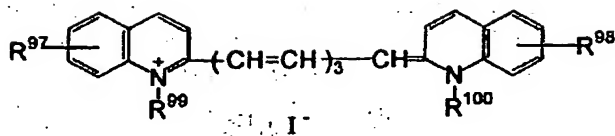


(CG11)

【0123】(式中、 R^{95} および R^{96} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG12) シアニン顔料
【0124】

【化53】



(CG12)

【0125】(式中、 R^{97} および R^{98} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R^{99} および R^{100} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。) 上記例示の電荷発生剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。炭素数1~5のアルキル基は、前述の炭素数1~6のアルキル基からヘキシルを除いたものである。炭素数18以下の置換または未置換のアルキル基は、前述した炭素数1~6のアルキル基に加えて、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、オクタデシルなどを含む基である。シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の炭素数3~8の基があげられる。アルコキシ基、アリール基およびアラルキル基としては前述と同様な基があげられる。アルカノイル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基等があげられる。

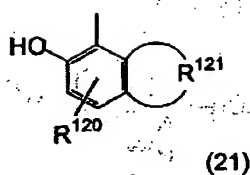
【0126】複素環式基としては、例えばチエニル、ピロリル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、2H-イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラニル基、ピリジル、ピペリジル、ピペリジノ、3-モルホリニル、モルホリノ、チアゾリルなどがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0127】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。 A^1 、 A^2 および $Cp1$ 、 $Cp2$ 、 $Cp3$ で表されるカップラー残基としては、例えば下記一般式(21)~(27)に示す基が挙げられる。

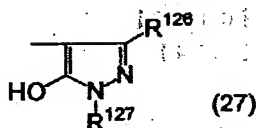
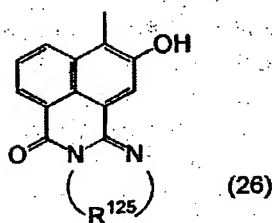
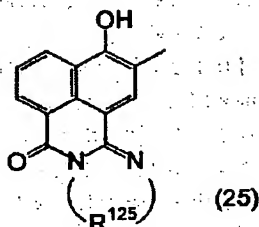
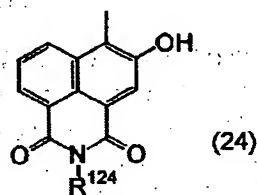
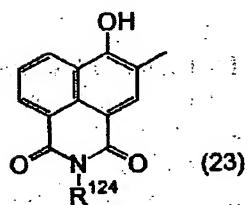
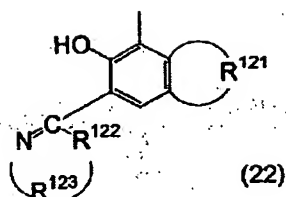
【0128】

【化54】

25



26



【0129】各式中、 R^{120} は、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、アントラニロイル基、カルバゾイル基、グリシル基、ヒダントイル基、フタルアモイル基またはスクシンアモイル基を示す。これらの基は、ハロゲン原子、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、カルボニル基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0130】 R^{121} は、ベンゼン環と縮合して芳香族環、多環式炭化水素または複素環を形成するのに必要な原子団を示し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 R^{122} は、酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示す。 R^{123} は、2価の鎖式炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0131】 R^{124} は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。 R^{125} は、2価の鎖式炭化水素基、芳香族炭化水素基または上記一般式(25)、(26)中の、下記式(28)：

【0132】

【化55】



【0133】で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 R^{126} は、水素原子、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基またはシアノ基を示し、水素原子以外の基は前記と同様な置換基を有していてもよい。

【0134】 R^{127} は、アルキル基またはアリール基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等の炭素数が2~6のアルケニル基があげられる。

【0135】前記 R^{121} において、ベンゼン環と縮合して芳香族環を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基

等のアルキレン基が挙げられる。上記R¹²¹とベンゼン環との縮合により形成される芳香族環としては、例えばナフタリン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環等が挙げられる。

【0136】上記R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基があげられる。前記R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環等が挙げられる。

【0137】また、R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、1H-インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-インダドリル基、ベンゾイミダゾリル基、クロメニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフラニル基、カルバゾリル基、キサンテニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、チアントレニル基等があげられる。

【0138】上記R¹²¹とベンゼン環との縮合により形成される芳香族性複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基があげられる。また、さらに他の芳香族環と縮合した複素環基（例えばベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基など）であってもよい。

【0139】前記R¹²³、R¹²⁵において、2価の鎖式炭化水素としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、2価の芳香族炭化水素としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基等があげられる。前記R¹²⁴において、複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、チエニル基、ピラニル基、インドリル基等が挙げられる。

【0140】前記R¹²⁵において、前記式(28)で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があげられる。上記R¹²⁵と、前記式(28)で表される部分とにより形成される芳香族性複素環基としては、例えばベンゾイミダゾール基、ベンゾ[f]ベンゾイミダゾール基、ジベンゾ[e,g]ベンゾイミダゾール基、ベンゾピリミジン基等があげられる。これらの基は前記と同

様な置換基を有してもよい。

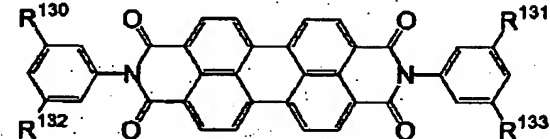
【0141】前記R¹²⁶において、アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の基があげられる。本発明においては、上記例示の電荷発生剤のほかに、例えばセレン、セレンーテルル、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料などの従来公知の電荷発生剤を用いることができる。

【0142】また、上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、一種または二種以上を混合して用いることができる。その際、正孔輸送剤としてイオン化電位が4.8~5.6eVのものを使用することに関連して、この正孔輸送剤とのバランスを有する電荷発生剤、具体的にはイオン化電位が4.8~6.0eV、特に5.0~5.8eVの範囲にある電荷発生剤を用いるのが、残留電位の低減および感度の向上の観点から好ましい。

【0143】特に好適な電荷発生剤としては、前記一般式(CG1)で表されるX型無金属フタロシアニン、一般式(CG2)で表されるオキソチタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、前記一般式(CG3)で表されるペリレン系顔料などである。上記ペリレン系顔料としては、前述の一般式(CG3)のペリレン顔料のなかでも、とりわけ一般式(11)：

【0144】

【化56】



(11)

【0145】(式中、R¹³⁰、R¹³¹、R¹³²およびR¹³³は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシル基またはアリール基を示す。)で表される化合物が好適に使用される。上記一般式(11)において、置換基R¹³⁰~R¹³³に相当するアルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、前記と同様な基があげられる。

【0146】前記フタロシアニン系顔料は、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体の電荷発生材料として好適である。すなわちフタロシアニン系顔料は、前記一般式(1)で表される化合物(電子輸送剤)とのマッチングに優れるため、この両者を併用した電子写真感光体は、上記波長領域において高感度であり、従って700nm以上の波長を有する光源を使用したデジタル光学系の画像形成装置に好適に使用することができる。

【0147】またペリレン系顔料は、可視領域に感度を有する感光体の電荷発生材料として好適である。すなわち、とくにペリレン系顔料(11)は、一般式(1)で表される化合物(電子輸送剤)とのマッチングに優れており、この両者を併用した電子写真感光体は、可視領域において高感度であり、従って可視領域の波長を有する光源を使用したアナログ光学系の画像形成装置に好適に使用することができる。

〈結着樹脂〉上記した各成分を分散させるための結着樹脂としては、従来より有機感光層に使用されている種々の樹脂を使用することができ、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アイオノマー、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアルキルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。好適な樹脂は、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート等である。

【0148】次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。単層型の電子写真感光体を得るには、所定の電子輸送剤を、電荷発生剤、正孔輸送剤、結着樹脂等と共に適当な溶剤に溶解または分散した塗布液を、塗布等の手段によって導電性基体上に塗布し、乾燥させればよい。単層型の感光体においては、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤は0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部の割合で配合され、電子輸送剤は5~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合で配合される。また、正孔輸送剤は5~500重量部、好ましくは25~200重量部の割合で配合する。さらに、正孔輸送剤と電子輸送剤との総量は、結着樹脂100重量部に対して20~500重量部、好ましくは30~200重量部であるのが適当である。単層型の感光層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。

【0149】また、単層型の感光層の厚さは5~100μm、好ましくは10~50μmである。積層型の電子

写真感光体を得るには、まず導電性基体上に、蒸着または塗布等の手段によって電荷発生剤を含有する電荷発生層を形成し、ついでこの電荷発生層上に、電子輸送剤と結着樹脂とを含む塗布液を塗布等の手段によって塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成すればよい。

【0150】積層型感光体においては、電荷発生層を構成する電荷発生剤と結着樹脂とは、種々の割合で使用することができるが、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤を5~1000重量部、好ましくは30~500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。また、電荷発生層に電子輸送剤を含有させる場合は、電子輸送剤を結着樹脂100重量部に対して0.5~50重量部、好ましくは1~40重量部で配合するのが適当である。

【0151】電荷輸送層を構成する電子輸送剤と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用する事ができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して電子輸送剤を10~500重量部、好ましくは25~100樹脂の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。

【0152】また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5μm程度、好ましくは0.1~3μm程度であり、電荷輸送層が2~100μm、好ましくは5~50μm程度である。単層型感光体にあつては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体にあつては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

【0153】単層型および積層型の各感光層には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、それ自体公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。

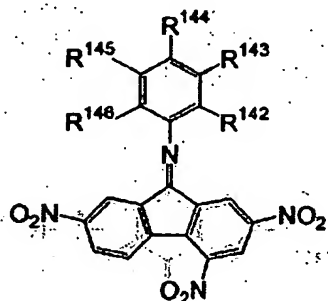
【0154】また、感光層の感度を向上させるために、例えばデルフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。また、電子輸送剤であるジオキソテトラゼンジオン誘導体とともに、従来公知の他の電子輸送剤を感光層に含有させてもよい。このような電子輸送剤としては、高い電

31

子輸送能を有する種々の化合物、例えば前記一般式(2)のベンゾキノ系化合物や、一般式(3)のジフェノキノ系化合物のほか、下記的一般式(ET1)～(ET13)で表される化合物等があげられる。

【0155】

【化57】

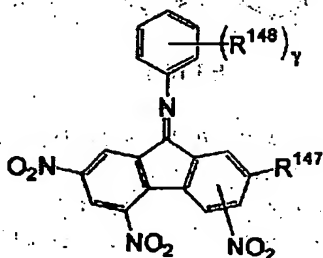


(ET1)

【0156】(式中、 R^{142} 、 R^{143} 、 R^{144} 、 R^{145} および R^{146} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0157】

【化58】

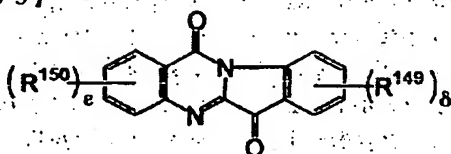


(ET2)

【0158】(式中、 R^{147} はアルキル基、 R^{148} は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を示す。 γ は0～5の整数を示す。なお、 γ が2以上のとき、各 R^{148} は互いに異なってもよい。)

【0159】

【化59】



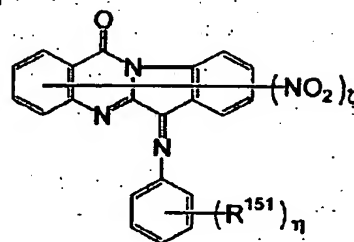
(ET3)

32

【0160】(式中、 R^{149} および R^{150} は同一または異なって、アルキル基を示す。 δ は1～4の整数を示し、 ϵ は0～4の整数を示す。なお、 δ および ϵ が2以上のとき、各 R^{149} および R^{150} は異なってもよい。)

【0161】

【化60】

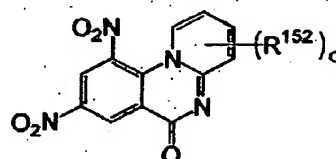


(ET4)

【0162】(式中、 R^{151} はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。 ζ は0～4、 η は0～5の整数である。なお、 η が2以上のとき、各 R^{151} は異なってもよい。)

【0163】

【化61】

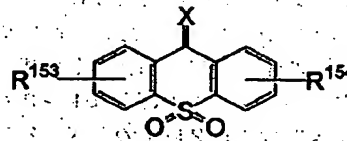


(ET5)

【0164】(式中、 R^{152} はアルキル基を示し、 σ は1～4の整数である。なお、 σ が2以上のとき、各 R^{152} は異なってもよい。)

【0165】

【化62】



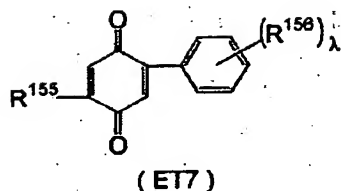
(ET6)

【0166】(式中、 R^{153} および R^{154} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基またはシアノ基を示す。Xは基： O 、 $N-CN$ または $C(CN)_2$ を示す。)

【0167】

【化63】

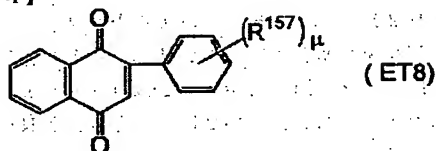
33



【0168】(式中、R¹⁵⁵ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基または置換基を有することのあるフェニル基を示し、R¹⁵⁶ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。λ は1～3の整数である。なお、λ が2以上のとき、各R¹⁵⁶ は互いに異なってもよい。)

【0169】

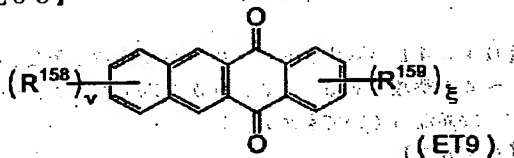
【化64】



【0170】(式中、R¹⁵⁷ は水素原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。μ は1～3の整数である。なお、μ が2以上のとき、各R¹⁵⁷ は互いに異なってもよい。)

【0171】

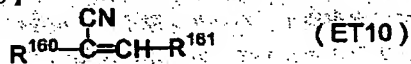
【化65】



【0172】(式中、R¹⁵⁸ およびR¹⁵⁹ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基を示す。ν およびξ は1～3の整数である。なお、ν またはξ が2以上のとき、各R¹⁵⁸ およびR¹⁵⁹ は互いに異なってもよい。)

【0173】

【化66】

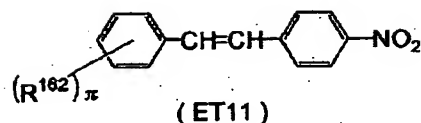


【0174】(式中、R¹⁶⁰ およびR¹⁶¹ は同一または異なって、フェニル基、多環芳香族基または複素環式基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい。)

【0175】

【化67】

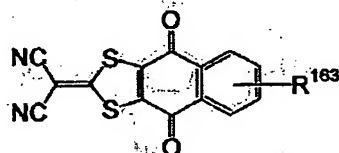
34



【0176】(式中、R¹⁶² はアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキル基またはフェニル基を示し、π は1～2の整数である。なお、π が2のとき、各R¹⁶² は互いに異なってもよい。)

【0177】

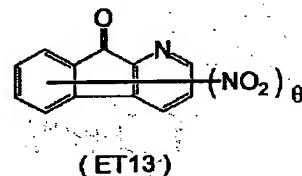
【化68】



【0178】(式中、R¹⁶³ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。)

【0179】

【化69】



【0180】(式中、θ は1～2の整数である。)

などがあげられ、さらにマロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水ゴキサ酸、無水マレイン酸、ジブromo無水マレイン酸等があげられる。

【0181】上記例示の電子輸送剤において、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基およびハロゲン原子としては、前述と同様な基があげられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えばクロロメチル基、ブromoメチル基、フルオロメチル基、ヨードメチル基、2-クロロエチル基、1-フルオロエチル基、3-クロロプロピル基、2-ブromoプロピル基、1-クロロプロピル基、2-クロロ-1-メチルエチル基、1-ブromo-1-メチルエチル基、4-ヨードブチル基、3-フルオロブチル基、3-クロロ-2-メチルプロピル基、2-ヨード-2-メチルプロピル基、1-フルオロ-2-メチルプロピル基、2-クロロ-1,1-ジメチルエチル基、2-ブromo-1,1-ジメチルエチル基、5-ブromoペンチル基、4-クロロヘキシル基などのアルキル基部分が炭素数1～6のハロゲン化アルキル基があげら

れる。

【0182】多環芳香族基としては、例えばナフチル基、フェナントリル基、アントリル基などがあげられる。複素環式基としては、例えばチエニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、2H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラニル基、ピリジル基、ピペリジル基、ピペリジノ基、3-モルホリニル基、モルホリノ基、チアゾリル基などがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0183】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。本発明の感光体に使用される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、鉄、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0184】導電性基体はシート状、ドラム状等の何れであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、十分な機械的強度を有するものが好ましい。本発明における感光層は、前記した各成分を含む樹脂組成物を溶剤に溶解ないし分散した塗布液を導電性基体上に塗布、乾燥して製造される。

【0185】すなわち、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチ

ルホルムアミド等があげられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0186】さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、感光層表面の平滑性をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0187】

【実施例】以下に本発明を、合成例、実施例、比較例に基づいて説明する。

《ジオキソテトラセージオン誘導体》

合成例1〔5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンの合成〕

還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、前記一般式(1d)中のR^{1a}~R^{1d}がいずれも水素原子であるカテコール22g(0.2mol)と、N,N-ジメチルホルムアミド200mlとを加え、さらにかく押しつつ炭酸カリウム66.2g(0.48mol)を加え、40~50℃で1時間、かく拌して反応させた。

【0188】つぎにこの反応液を室温まで冷却した後、かく拌を続けながら、前記式(1c)で表される2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン45.2g(0.2mol)を滴下し、滴下後、再び液を加熱して、40℃で1時間、かく拌して反応させた。そして反応液を放冷して結晶を析出させ、この結晶を、クロロホルムから再結晶処理して、前記式(1-1)で表される標記化合物を製造した(収量43.8g、収率83.0%)。

【0189】上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

合成例2〔2-メチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンの合成〕

カテコールに代えて、前記一般式(1d)中のR^{1b}がメチル基である4-メチル-1, 2-ジオキシベンゼン24.8g(0.2mol)を用いたこと以外は合成例1と同様にして、前記式(1-2)で表される標記化合物を製造した(収率80.5%)。

【0190】上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

合成例3〔2-t-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンの合成〕

カテコールに代えて、前記一般式(1d)中のR^{1b}が第3級ブチル基である4-t-ブチル-1, 2-ジオキシベンゼン33.2g(0.2mol)を用いたこと以外は合成例1と同様にして、前記式(1-3)で表される標記化合物を製造した(収率87.3%)。

【0191】上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

合成例4〔2, 4-ジ-t-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンの合成〕

カテコールに代えて、前記一般式(1d)中のR^{1b}、R^{1d}が第3級ブチル基である3, 5-ジ-t-ブチル-1, 2-ジオキシベンゼン44.4g(0.2mol)を用い

たこと以外は合成例1と同様にして、前記式(1-4)で表される標記化合物を製造した(収率91.5%)。

【0192】上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

合成例5 [n-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン-2-カルボキシレート(1d)の合成]
ガテコールに代えて、前記一般式(1d)中のR^{1b}が一般式(1a)で表される基であり、かつ一般式(1a)中のR^{2a}がn-ブチル基であるn-ブチル 1, 2-ジオキシベンゼン-4-カルボキシレート42g (0.2mol)を用いたこと以外は合成例1と同様にして、前記式(1-5)で表される標記化合物を製造した(収率85.2%)。

【0193】上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。

合成例6 [N-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンの合成]

200mlのナスフラスコに、4-ホルミル-1, 2-ジオキシベンゼン10g (0.07mol)と、酢酸50mlと、2-イソプロピル-6-メチルアニリン15g (0.1mol)とを加え、還流下で1時間、かく拌した後、放冷した。

【0194】つぎに上記反応液を水に注ぎ、クロロホルムによって抽出し、さらに水洗した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、さらに溶媒を留去して固体をえ、この固体をガラムクロマトグラフィーにより精製して、前記一般式(1d)中のR^{1b}が一般式(1b)で表される基であり、かつ一般式(1b)中のR^{2b}がイソプロピル基、R^{2f}がメチル基である4-(N-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル)-1, 2-ジオキシベンゼンを合成した(収量12.9g、収率68.7%)。

【0195】そして上記4-(N-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル)-1, 2-ジオキシベンゼン53.8g (0.2mol)を用いたこと以外は合成例1と同様にして、前記式(1-6)で表される標記化合物を製造した(収率78.3%)。上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図7に示す。

《デジタル光源用感光体(単層型)》

実施例1
電荷発生剤である、前記式(CG1)で表されるX型無金属フタロシアニン(Ip=5.38eV)5重量部と、電子輸送剤である、合成例1でえた、前記式(1-1)で表される5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン30重量部と、正孔輸送剤である、前記式(7-1)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(p-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン(Ip=5.56eV)50重量部と、結着樹脂であるポリカーボネートとを、800重量部のテトラヒドロフランとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて単層型感光層用の塗布液を調整した。

【0196】そしてこの塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚15~20μmの単層型感光層を形成して、デジタル光源用の感光体を製造した。

実施例2

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG2)で表されるオキソチタニルフタロシアニン(Ip=5.32eV)5重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例3、4

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、合成例2でえた、前記式(1-2)で表される2-メチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例5、6

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、合成例3でえた、前記式(1-3)で表される2-t-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例7、8

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、合成例4でえた、前記式(1-4)で表される2, 4-ジ-t-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

比較例1、2
電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、前記式(3-1)で表される3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

比較例3

電子輸送剤を含有しないほかは実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0197】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、下記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。

光感度試験I

ジェンテック(GENTEC)社製のドラム感度試験機を用いて、各実施例、比較例の電子写真感光体に印加電圧を加えて、その表面を+700Vに帯電させた。

【0198】そして、上記試験機の露光光源であるハロゲンランプの白色光から、バンドパスフィルターによって取り出した、波長780nm（半値幅20nm）、光強度 $16\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を、上記帯電状態の感光体の表面に照射（照射時間80msec.）して、露光開始から330msec.経過した時点での表面電位を、露光後電位VL（V）として測定した。この露光後電位VL（V）が小さいほど、感光体は高感度である。

【0199】結果を表1に示す。

【0200】

【表1】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例1	CG1	1-1	7-1	210
実施例2	CG2	1-1	7-1	223
実施例3	CG1	1-2	7-1	199
実施例4	CG2	1-2	7-1	212
実施例5	CG1	1-3	7-1	194
実施例6	CG2	1-3	7-1	209
実施例7	CG1	1-4	7-1	190
実施例8	CG2	1-4	7-1	203
比較例1	CG1	3-1	7-1	220
比較例2	CG2	3-1	7-1	242
比較例3	CG1	-	7-1	478

【0201】《デジタル光源用感光体（単層型—電子受容性化合物併用系）》

実施例9～12

下記の各電子受容性化合物10重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例9：式(2-1)で表されるp-ベンゾキノ（酸化

還元電位-0.81V）

実施例10：式(2-2)で表される2,6-ジ-t-ブチル-p-ベンゾキノ（酸化還元電位-1.31V）

実施例11：式(3-1)で表される3,5-ジメチル-3',5'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジフェノキノ（酸化還元電位-0.86V）

実施例12：式(3-2)で表される3,5,3',5'-テトラキス（t-ブチル）-4,4'-ジフェノキノ（酸化還元電位-0.94V）

10 実施例13～16

電子輸送剤として、5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオンに代えて、合成例2でえた、前記式(1-2)で表される2-メチル-5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例17～20

電子輸送剤として、5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオンに代えて、合成例3でえた、前記式(1-3)で表される2-t-ブチル-5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例21～24

電子輸送剤として、5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオンに代えて、合成例4でえた、前記式(1-4)で表される2,4-ジ-t-ブチル-5,12-ジオキソ-6,11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0202】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表2、3に示す。

【0203】

【表2】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例 9	CG 1	1-1	2-1	7-1	209
実施例 10	CG 1	1-1	2-2	7-1	195
実施例 11	CG 1	1-1	3-1	7-1	193
実施例 12	CG 1	1-1	3-2	7-1	191
実施例 13	CG 1	1-2	2-1	7-1	190
実施例 14	CG 1	1-2	2-2	7-1	187
実施例 15	CG 1	1-2	3-1	7-1	183
実施例 16	CG 1	1-2	3-2	7-1	180

【0204】

【表 3】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例 17	CG 1	1-3	2-1	7-1	190
実施例 18	CG 1	1-3	2-2	7-1	190
実施例 19	CG 1	1-3	3-1	7-1	183
実施例 20	CG 1	1-3	3-2	7-1	179
実施例 21	CG 1	1-4	2-1	7-1	181
実施例 22	CG 1	1-4	2-2	7-1	178
実施例 23	CG 1	1-4	3-1	7-1	173
実施例 24	CG 1	1-4	3-2	7-1	171

【0205】《デジタル光源用感光体（積層型）》

実施例 25

電荷発生剤であるX型無金属フタロシアニン100重量部と、結着樹脂であるポリビニルブチラール100重量部とを、2000重量部のテトラヒドロフランとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて電荷発生層用の塗布液を調整した。

【0206】そしてこの塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚1μmの電荷発生層を形成した。つぎに、電子輸送剤である、合成例1でえた、前記式(1-1)で表される5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン100重量部と、結着樹脂であるポリカーボネート100重量部とを、800重量部のトルエンとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて電荷輸送層用の塗布液を調整した。

【0207】そしてこの塗布液を、上記電荷発生層上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送層を形成

して、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例 26

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例2でえた、前記式(1-2)で表される2-メチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン30重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例 27

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例3でえた、前記式(1-3)で表される2-tert-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン30重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

実施例 28

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例4でえた、前記式(1-

4) で表される 2, 4-ジ-*t*-ブチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン 30 重量部を使用したこと以外は、実施例 25 と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

比較例 4

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、前記式(3-1) で表される 3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン 1.00 重量部を使用したこと以外は、実施例 25 と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

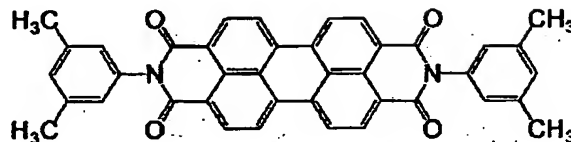
【0208】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、前記の光感度試験 I を行い、その特性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0209】

【表 4】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例 25	CG 1	1-1	356
実施例 26	CG 1	1-2	319
実施例 27	CG 1	1-3	315
実施例 28	CG 1	1-4	307
比較例 4	CG 1	3-1	346

20



(11-1)

【0212】で表される化合物 ($I_p = 5.50 \text{ eV}$) 5 重量部を使用したこと以外は、実施例 1, 3, 5, 7, および比較例 1 と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

比較例 6

電子輸送剤を含有しないほかは実施例 29 と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0213】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、下記の光感度試験 II を行い、その特性を評価した。

光感度試験 II

ジェンテック (GENTEC) 社製のドラム感度試験機を用いて、各実施例、比較例の電子写真感光体に印加電圧を加えて、その表面を +700 V に帯電させた。

【0214】そして、上記試験機の露光光源であるハロゲンランプの白色光 (光強度 $1.47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) を、上記帯電状態の感光体の表面に照射 (照射時間 50 ms

40

【0210】《アナログ光源用感光体 (単層型)》

実施例 29~32、比較例 5

電荷発生剤として、X 型無金属フタロシアニンに代えて、前記一般式(11)のペリレン顔料に属する、式(11-1)：

【0211】

【化 70】

e.c.) して、露光開始から 330 msec. 経過した時点での表面電位を、露光後電位 VL (V) として測定した。この露光後電位 VL (V) が小さいほど、感光体は高感度である。

【0215】結果を表 5 に示す。

【0216】

【表 5】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例 29	11-1	1-1	7-1	260
実施例 30	11-1	1-2	7-1	240
実施例 31	11-1	1-3	7-1	236
実施例 32	11-1	1-4	7-1	232
比較例 5	11-1	3-1	7-1	294
比較例 6	11-1	-	7-1	521

50

【0217】《アナログ光源用感光体（積層型）》

実施例33～36、比較例7

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(11-1)で表されるペリレン顔料100重量部を使用したこと以外は、実施例25～28、比較例4と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0218】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表6に示す。

【0219】

【表6】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例33	11-1	1-1	349
実施例34	11-1	1-2	325
実施例35	11-1	1-3	325
実施例36	11-1	1-4	315
比較例7	11-1	3-1	386

【0220】《デジタル光源用感光体（単層型）》

実施例37、38

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例5でえた、前記式(1-5)で表されるn-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン-2-カルボキシレート30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にし

10

20

て、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0221】上記両実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表7に示す。

【0222】

【表7】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例37	CG1	1-5	7-1	203
実施例38	CG2	1-5	7-1	219

【0223】《デジタル光源用感光体（単層型-電子受容性化合物併用系）》

実施例39～42

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例5でえた、前記式(1-5)で表されるn-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン-2-カルボキシレート30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にし、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0224】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表8に示す。

【0225】

【表8】

	電荷発生剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	正孔輸送剤	VL (V)
実施例39	CG1	1-5	2-1	7-1	195
実施例40	CG1	1-5	2-2	7-1	191
実施例41	CG1	1-5	3-1	7-1	191
実施例42	CG1	1-5	3-2	7-1	187

【0226】《デジタル光源用感光体（積層型）》

実施例43

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例5でえた、前記式(1-5)で表されるn-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン-2-カルボキシレート100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0227】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表9に示す。

【0228】

【表9】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例43	CG1	1-5	320

【0229】《アナログ光源用感光体（単層型）》

実施例44

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例5でえた、前記式(1-5)で表されるn-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン-2-カルボキシレート30重

50

量部を使用したこと以外は、実施例29と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0230】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表10に示す。

【0231】

【表10】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例44	11-1	1-5	7-1	250

【0232】《アナログ光源用感光体（積層型）》

実施例45

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例5でえた、前記式(1-5)で表されるn-ブチル 5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン-2-カルボキシレート100重量部を使用したこと以外は、実施例33と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0233】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表11に示す。

【0234】

【表11】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例45	11-1	1-5	340

【0235】《デジタル光源用感光体（単層型）》

実施例46、47

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テ

	電荷発生剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	正孔輸送剤	VL (V)
実施例48	CG1	1-6	2-1	7-1	179
実施例49	CG1	1-6	2-2	7-1	175
実施例50	CG1	1-6	3-1	7-1	171
実施例51	CG1	1-6	3-2	7-1	167

【0241】《デジタル光源用感光体（積層型）》

実施例52

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-6)で表されるN-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジ

トラセンジオンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-6)で表されるN-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0236】上記両実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表12に示す。

【0237】

【表12】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例46	CG1	1-6	7-1	189
実施例47	CG2	1-6	7-1	200

【0238】《デジタル光源用感光体（単層型-電子受容性化合物併用系）》

実施例48~51

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-6)で表されるN-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセンジオン30重量部を使用したこと以外は、実施例9~12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0239】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表13に示す。

【0240】

【表13】

ル光源用の感光体を製造した。

【0242】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表14に示す。

【0243】

【表14】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例52	CG1	1-6	302

【0244】《アナログ光源用感光体（単層型）》

実施例53

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-6)で表されるN-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン30重量部を使用したこと以外は、実施例29と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0245】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表15に示す。

【0246】

【表15】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例53	11-1	1-6	7-1	228

【0247】《アナログ光源用感光体（積層型）》

実施例54

電子輸送剤として、5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-6)で表されるN-2-イソプロピル-6-メチルフェニル-イミノメチル-5, 12-ジオキソ-6, 11-テトラセージオン100重量部を使用したこと以外は、実施例33と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0248】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果

を表16に示す。

【0249】

【表16】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例54	11-1	1-6	304

【0250】

【発明の効果】本発明のジオキソテトラセージオン誘導体は、電子輸送能にすぐれるとともに、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性が良好である。よって本発明のジオキソテトラセージオン誘導体を電子輸送剤とした使用した電子写真感光体は高感度である。また上記ジオキソテトラセージオン誘導体と、特定の酸化還元電位を有する電子受容性化合物とを併用すると、感光体の感度をさらに向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子受容性化合物の酸化還元電位を求めるための、牽引電圧 (V) と電流 (μA) との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の、合成例1で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】本発明の、合成例2で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

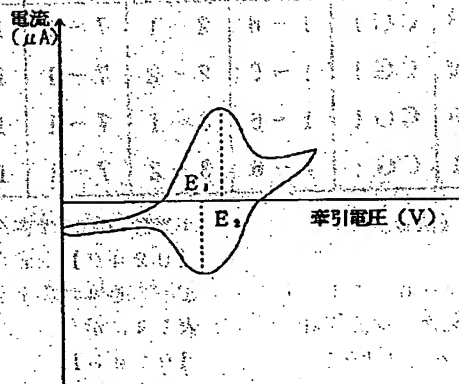
【図4】本発明の、合成例3で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】本発明の、合成例4で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

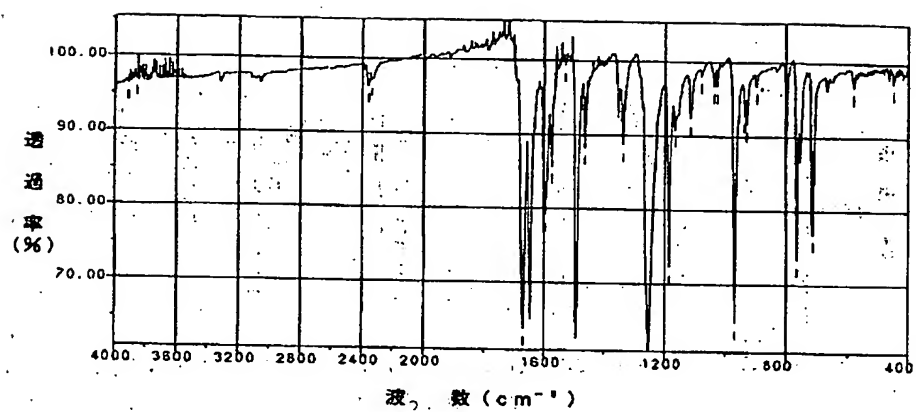
【図6】本発明の、合成例5で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図7】本発明の、合成例6で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

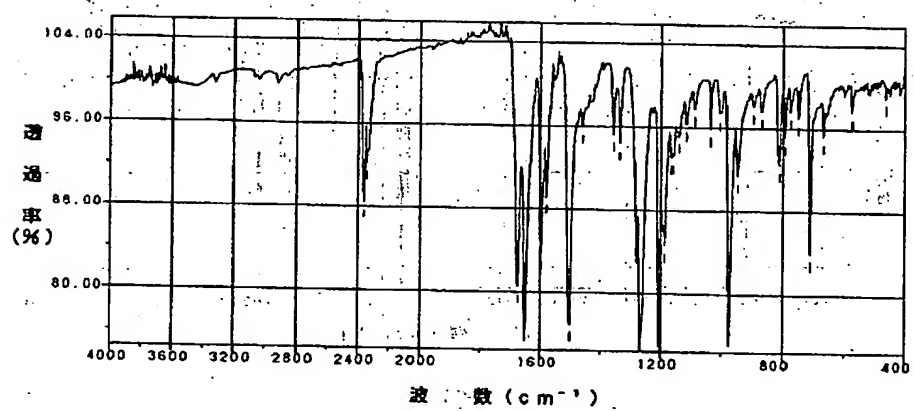
【図1】



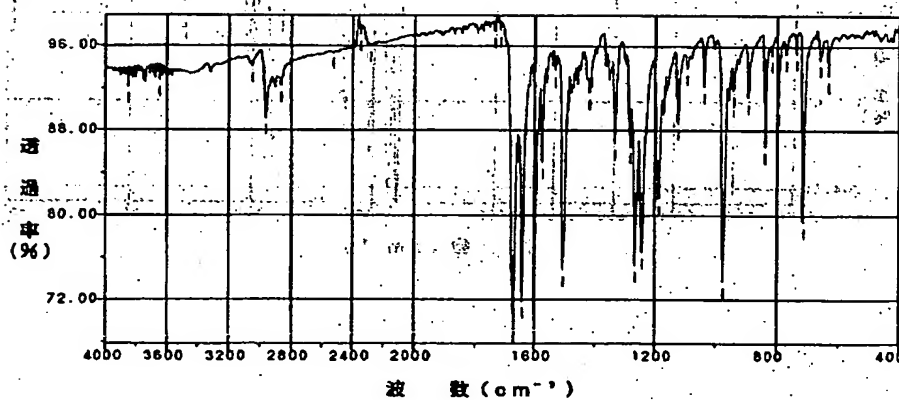
【図2】



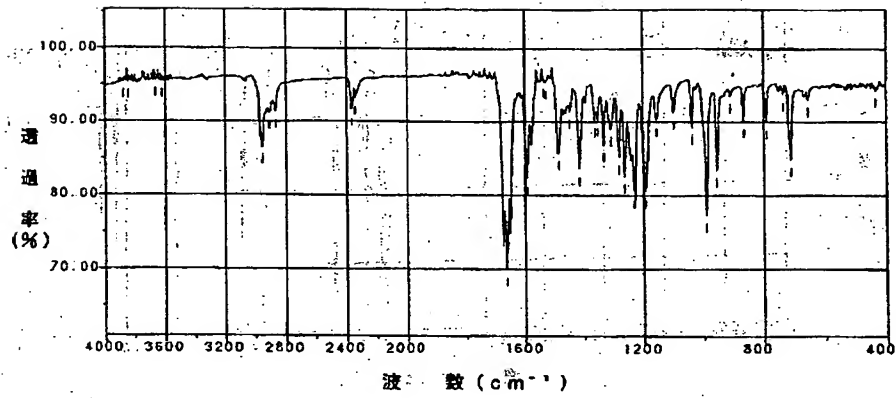
【図3】



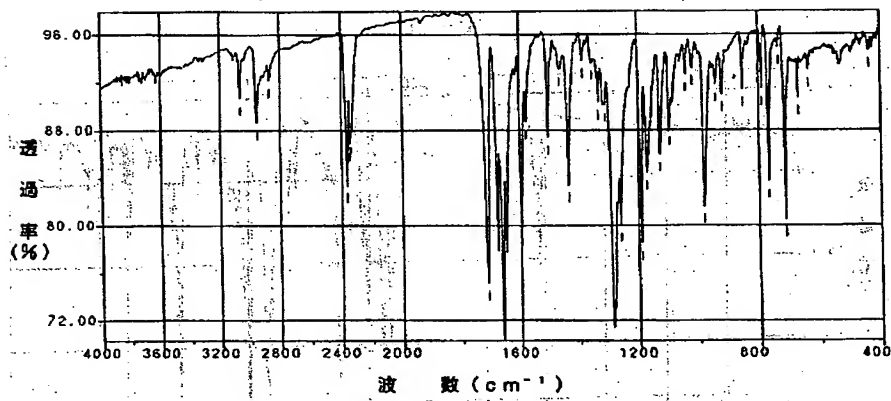
【図4】



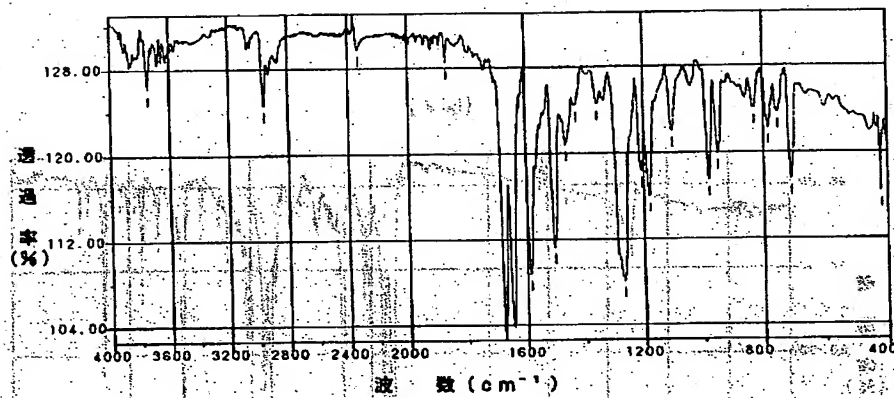
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 俊一

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

THIS PAGE BLANK (usprto)